

## OR-45

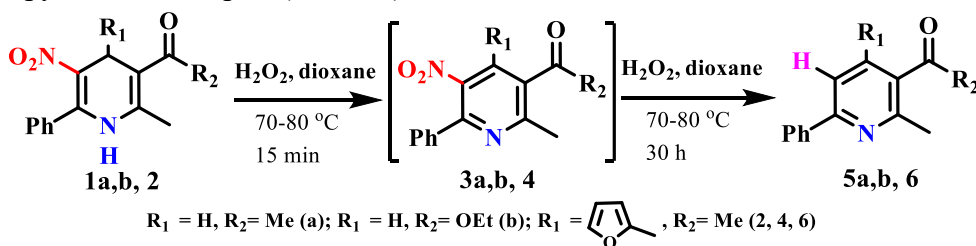
**РЕАКЦИЯ ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЯ  
5-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА НА ВОДОРОД****Д. М. Тургуналиева, И. В. Паламарчук, И. В. Кулаков***Тюменский государственный университет, 625003, Россия, Тюмень, ул. Перекопская, 15а.*

E-mail: d.m.turgunaliyeva@utmn.ru

С целью химической интенсификации методов зеленой химии применительно к получению различных труднодоступных несимметричных пиридинов нами, на примере синтеза 5-нитропиридинов, проводилась окислительная ароматизация соответствующих 3-ацетил-5-нитро-1,4-дигидропиридинов, которые синтезировались по оригинальной мультикомпонентной циклизации<sup>1</sup>. Так, при проведении окислительной ароматизации с применением перекиси водорода в качестве окислителя, на примере 3-ацетил-5-нитро-2-метил-6-фенил-1,4-дигидропиридина (**1а**), нами было обнаружено, что в пробе реакционной смеси, оставленной при кипячении водно-диоксанового раствора в течение 10 часов, анализируемой методом хромато-масс-спектрометрии, помимо основного продукта окисления – 3-ацетил-5-нитропиридина **2а** был идентифицирован ранее неизвестный побочный продукт реакции (около 2%) со значением молекулярного иона  $m/z$   $[M]^+ = 211$ . Предварительный масс-спектрометрический анализ (далее подтвержденный и методами  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии) показал, что структура побочного продукта соответствует 3-ацетил-2-метил-6-фенилпиридину, т. е. пиридину без соответствующей нитрогруппы.

Анализ литературы по базам данных Reaxys и SciFinder показал, что примеров аналогичной одностадийной реакции ипсо-замещения нитрогруппы на водород для производных нитропиридинов не обнаружено. В основном, реакции ипсо-замещения нитрогруппы представлены на примере гетероциклических систем с содержанием более одного гетероатома<sup>2</sup>, из чего было сделано заключение о целесообразности дальнейшего исследования данной реакции.

Исходя из проведенной серии экспериментов на примере соединения **1а** с использованием перекиси водорода, было показано, что реакция протекает через стадию окислительной ароматизации исходного 5-нитро-1,4-дигидропиридина в 5-нитропиридин, а затем при значительном избытке перекиси и длительном нагревании реакционной смеси происходит ипсо-замещение нитрогруппы на водород (схема 1).

**Схема 1** – Реакция ипсо-замещения производных 5-нитропиридина

Кроме того, выявлено, что и некоторые другие акцепторные группы в 3-м и 4-м положении молекулы дают аналогичные положительные результаты.

**Библиографический список**

1. Multicomponent synthesis of 4-unsubstituted 5-nitropyridine derivatives / I.V. Kulakov, A.L. Oleshchuk, V.A. Koveza, [et al.] // Synthetic Communications. – 2020. Vol. 50, Iss.16. – P. 2432–2439.
2. Röder L. Hydrodediazonation of Aromatic Heterocycles / A.J. Nicholls, I.R. Baxendale. // Flow Molecules. – 2019. – P. 1996–2014.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00376 А.